体心立方格子は最も実現しやすい結晶格子か

琉球大学理工学部物理学科　細 谷 将 彦

(1978年12月11日受理)

最近 Alexander と McTague[1)] (以下 AM と略称) は結晶が融液中から発生する際などに最も実現しやすいのは体心立方格子であると主張している。彼らはこの結論をLandauの相転移理論[2)] から引き出しているので，使用している論拠は対称性だけであり，そのためこの結論は物質によらない普遍的なものであるとしている。もしこれが正しければ非常に重要な結論であるが，筆者はAMとLandau の論文を検討した結果，必ずしもそのような結論は導けないことに気がついたので以下に述べる。

AMの結論は彼らも書いている通りLandau 理論を素直に適用すれば得られるので，Landau理論を認める限り不可避のものである。従って吾々はLandau理論までさかのぼって検討しなければならない。Landau 理論では系の自由エネルギーφ を次のように密度のフーリエ係数 a_k ($\boldsymbol{k}$ は波数) でべき展開する。

$$\varphi = \varphi_0 + \sum_{\boldsymbol{k}} A_k |\, \boldsymbol{k}\, |^2 + \cdots\cdots \qquad ①$$

A_k は系の等方性により $\boldsymbol{k}$ の絶対値だけに依存し方向には依存しない。転移点以上では A_k は全て正であるが転移点でどこかの k に対して A_k が0になる。横軸に $|\,\boldsymbol{k}\,|$，縦軸に A_k をとってグラフを描けば A_k が横軸に接するのが転移点である。ここで Landau は「二点で同時に (A_k が横軸に) 接するのは非常に起こりにくい」[2)] と主張する。この主張は現実の結晶化に対しては明らかに誤りである。結晶は原子が配列してできるものであるから，密度は図1のようにはならず図2のようになる。従って現実の結晶はフ

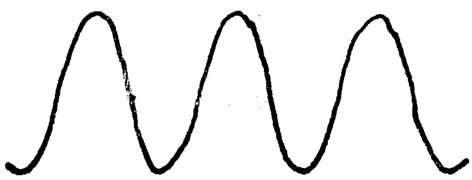

図 1.　Landau 理論から導かれる
転移点直下での結晶の密度

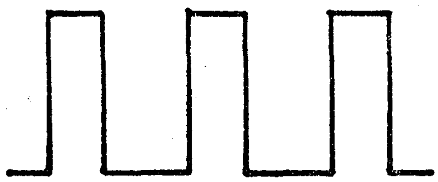

図 2.　現実の結晶の密度

ーリエ展開すれば必らず同時に多数の成分を持つ。転移点直下においてもわずか数個のフーリエ成分だけが発生するとは思えない。即ち A_k はむしろ横軸に一点だけで接することの方がきわめて起こりにくいのである。AMはこのLandauの誤った仮定に全面的に依存しているので彼らの結論も非現実的なものである。AMによれば結晶化の際には体心立方構造がわずか6個のフーリエ成分によって発生するのである。

それならば正しい自由エネルギーはどうなるだろうか。これはフーリエ係数の展開で表わすのは適当でないのである。同時に多数の $|\boldsymbol{k}|$ に対して A_k が0になるようにしなければならないからである。自由エネルギーは図2のような関数の係数で展開する方が良い。即ち半径 r_0 の球で作られる格子状の関数

$$f_{\boldsymbol{u},\boldsymbol{v},\boldsymbol{w},r_0}(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} 1 : |\boldsymbol{r} - (n_1\boldsymbol{u} + n_2\boldsymbol{v} + n_3\boldsymbol{w})| \leqq r_0 & \text{のとき} \\ 0 : |\boldsymbol{r} - (n_1\boldsymbol{u} + n_2\boldsymbol{v} + n_3\boldsymbol{w})| > r_0 & \text{が常に成り立つとき} \end{cases}$$

を使って表わせばよい。$\boldsymbol{u}$, $\boldsymbol{v}$, $\boldsymbol{w}$ は格子の基本並進ベクトルで，n_1, n_2, n_3 は整数である。r_0 の値は今の目的とは関係がないので以下固定して考え，添字から省略する。すると f は格子によって決まる関数である。ということは逆格子によっても決まるわけだから，今後の目的のため基本並進逆格子ベクトル $\boldsymbol{k}_1$, $\boldsymbol{k}_2$, $\boldsymbol{k}_3$ で指定することにする。結局密度変化は

$$\delta\rho = \sum_{k_1k_2k_3} \alpha_{k_1k_2k_3} f_{k_1k_2k_3}(\boldsymbol{r}) \qquad ②$$

と表わされる。f は直交系でも完全系でもないので任意の $\delta\rho$ がこのように書けるわけではないが今の場合はある一つの α だけが0でない値をとることになるので問題はない。さて自由エネルギーは

$$\varphi = \varphi_0 + \sum_{k_1k_2k_3} \big(A(\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{k}_3)\, \alpha^2_{k_1k_2k_3} + B(\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{k}_3)\, \alpha^3_{k_1k_2k_3}$$

$$+ C(\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{k}_3)\, \alpha^4_{k_1k_2k_3} + \cdots\cdots \big) \qquad ③$$

と書ける。$f_{k_1k_2k_3}$ は $\boldsymbol{k}_1$, $\boldsymbol{k}_2$, $\boldsymbol{k}_3$ を別の基本並進ベクトルに置きかえても不変である。

即ち筆者が名付けた基本変換[3]に対して不変である。このことは③において A，B，$C\cdots$ が基本変換に対して不変であることを意味する。自由エネルギーの最小値は A の最小値になる所で起こる。しかし A を $\boldsymbol{k}_1$，$\boldsymbol{k}_2$，$\boldsymbol{k}_3$ の関数として具体的に表わすことは一般には極めて難しい。基本変換が線型変換ではないからである。だが少くとも $\boldsymbol{k}_1$，$\boldsymbol{k}_2$，$\boldsymbol{k}_3$ が面心立方格子（実空間では体心立方格子）を組むときにのみ最小値をとるなどとは言えない。AMの結論を否定するために以下二次元の場合を取り扱って示そう。

二次元ではAMによれば六方格子（または結晶学的にこれと同等な蜂の巣格子）が常に優先的である。二次元の A は平面上の二つのベクトル $\boldsymbol{k}_1=(k_{1x},\ k_{1y})$，$\boldsymbol{k}_2=(k_{2x},\ k_{2y})$ の関数である。系は等方的だから二つのベクトルを同時に回転してもよく，$\boldsymbol{k}_1=(k_{1x},\ 0)$ にできる。従って A は三変数の関数である。三変数を $a=|\boldsymbol{k}_1|$，$b=|\boldsymbol{k}_2|$，$c=|\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2|$ と取り直そう。A は① a, b, c 相互の置換，② c を $\sqrt{2(a^2+c^2)-c^2}$ に対する変換，③それらを任意に組み合わせた変換のいずれに対しても不変でなければならない[3,4]。これを満たす A は a, b, c のべき級数では表わせない。しかし

$$a^* = \sqrt{1+2a^2-3b^2-c^2} \qquad ④$$

$$b^* = \sqrt{2b^2-a^2} \qquad ⑤$$

$$c^* = \sqrt{b^2+c^2-a^2} \qquad ⑥$$

（ただし $a \geqq b \geqq c$ のとき。他の場合は a，b，c の大小の順に④⑤⑥の右辺の a，b，c を入れかえ，左辺も同じ順に a^*，b^*，c^* を入れかえる。）

のような変換を行なえば基本変換の②は c^* を $-c^*$ にする変換となり，全体では点群m3mと同じ群を作る[4]。ゆえに A は a^*，b^*，c^* でべき展開できて，

$$\begin{aligned} A = A_0 &+ A_2(a^{*2}+b^{*2}+c^{*2}) + A_{40}(a^{*2}+b^{*2}+c^{*2})^2 \\ &+ A_{41}(a^{*2}b^{*2}+b^{*2}c^{*2}+c^{*2}a^{*2}) + A_{60}(a^{*2}+b^{*2}+c^{*2})^3 \\ &+ A_{61}(a^{*2}b^{*2}+b^{*2}c^{*2}+c^{*2}a^{*2})(a^{*2}+b^{*2}+c^{*2}) \\ &+ A_{62}\, a^{*2}b^{*2}c^{*2} + \cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned} \qquad ⑦$$

となる。この関数は原点から連続的に移行できる極小値としては

（イ）　$a^* \neq 0$，　$b^* = c^* = 0$　（および a^*，b^*，c^* を置換したもの）

（ロ）　$a^* = b^* = c^* \neq 0$

の二通りを持ち，それぞれ正方格子と六方格子にあたる。どちらが実現するかは A_2，A_{40}，A_{41}，…… の値によるのであって六方格子が常に優先されるということはない。三次元の場合も同様の事情により体心立方格子が常に優先されるということはないのである。

参　考　文　献

1) S. Alexander and J. McTague: Phys. Rev. Letters **41** (1978) 702.

2) L. D. Landau: *The Collected Papers of L. D. Landau* (Gordon and Breach-Pergamon, New York, 1965), p. 212.

3) Masahiko Hosoya: J. Phys. Soc. Japan 投稿中.

4) 細谷将彦：日本物理学会 1978年秋の分科会講演予稿集 3， p246.